



TITLE:

In Situ Probe Microscopic Studies on Graphite Electrodes for Lithium-ion Batteries(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Hee-Youb, Song

CITATION:

Hee-Youb, Song. In Situ Probe Microscopic Studies on Graphite Electrodes for Lithium-ion Batteries. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-09-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20000>

RIGHT:

京都大学	博士（工学）	氏名	宋 熹燁
論文題目	In Situ Probe Microscopic Studies on Graphite Electrodes for Lithium-ion Batteries (その場プローブ顕微鏡を用いたリチウムイオン電池用黒鉛負極に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、リチウムイオン電池の黒鉛負極でのリチウムイオン挿入反応について、その場プローブ顕微鏡を用いて調べた研究の成果をまとめたものであり、序論および5章で構成されている。</p> <p>序論では、リチウムイオン電池の黒鉛負極上で初回充電時に生成する表面被膜(Solid Electrolyte Interphase、SEI)の重要性を示し、SEIの生成機構について述べている。黒鉛負極上のSEI形成は溶媒依存性を示し、炭酸エチレン(EC)系電解液中では黒鉛負極上に形成されるが、ECよりも融点が非常に低いために実用上有利な炭酸プロピレン(PC)系電解液中では黒鉛の剥離のみが生じ、SEIは形成されない。そこで、PC系電解液を実用化するために行われてきた研究内容を記述し、とくに、最も多い手法である添加剤含有PC系電解液中の黒鉛負極特性についてまとめている。また、これらの研究の課題を明確にし、本研究の目的と意義を述べている。</p> <p>第1章では、PC系電解液中における黒鉛への共挿入反応に対するジグライムの影響を調べている。ジグライムを添加すると、PC-溶媒和リチウムイオンの共挿入反応が抑制され、リチウムイオンの挿入反応が進行することを明らかにし、さらに、その場 Raman 分光測定から PC の共挿入反応が通常進行する 1 Vではなく、0.5 V 付近で起こることを見出している。また、その場 AFM 観察の結果、強いルイス塩基性を有するジグライムを添加した場合、ジグライムがリチウムイオンに優先的に配位し、PC-溶媒和リチウムイオンより先に共挿入し、還元分解されることで還元分解生成物が SEI として働いていることを結論づけている。</p> <p>第2章では、PC系電解液にトリグライムとテトラグライムを添加した場合、黒鉛負極への可逆的なリチウムイオンの挿入脱離反応が起こり、より強いルイス塩基性を示すテトラグライムの場合に、可逆容量が増加することを明らかにしている。すなわち、第1章の結果と合わせて、共溶媒のルイス塩基性の重要性を見出している。さらに lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA) と lithium trifluoromethane sulfonate (LiOTf) を PC+テトラグライムに溶解し、リチウム塩中のアニオンのルイス塩基性の影響を調べている。FSA アニオンより強い塩基である OTf アニオンの場合には 0.5 V 付近での共挿入反応が効果的に抑制されることを明らかにしている。さらに、その場 AFM 観察から、FSA では OTf と比べてより高い電位で表面変化が起こり、黒鉛表面での還元分解反応が激しく生じることを明らかにしている。これらの結果より、黒鉛負極での SEI 形成反応はアニオンのルイス塩基性にも大きく影響されることを示している。</p> <p>第3章では、SEI が形成する電解液と継続的な共挿入反応が起こる電解液の黒鉛負極近傍における構造変化をその場 Raman 分光法で調べている。SEI が形成される EC 系電解液では共挿入反応が進行する電位からリチウムイオン挿入が始まる電位まで EC とアニオンのピークが高波数シフトし、リチウムイオン挿入時には元に戻ることを示している。一方、継続的な共挿入反応が起こる PC 系電解液中ではこのようなシフトは起こらない。濃厚電解液において溶媒やアニオンピークが通常の濃度と比べて高波数シフトすることを考えると、SEI 形成反応の進行時に黒鉛近傍でリチウム塩の濃厚化が起こっていることが示唆された。また、PC 系電解液にテトラグライムを添加した電解液でも EC 系電解液の場合と同様な高波数シフトが起こったことより、SEI 形成が起こる電解液中では SEI 形成時に黒鉛負極近傍でのリチウム塩の濃度が高くなり、溶媒和リチウムイオンとアニオンの相互作用が強くなり、このような相互作用の存在が SEI 形成の可否に関連していることを示している。</p> <p>第4章では、その場 AFM によりリチウムイオンとカルシウムイオンあるいはマグネシウムイ</p>			

京都大学	博士（工 学）	氏名	宋 熹燁
<p>オンを含む PC 系電解液における SEI 形成反応を調べている。カルシウムイオンを含む電解液では SEI 形成過程の間、溶媒和リチウムイオンの共挿入反応による丘状構造や隆起構造が黒鉛表面で観察されている。これは共挿入反応により SEI が形成される電解液に共通した挙動であり、リチウム塩を濃厚化した電解液でも見られることを明らかにしている。マグネシウムイオンを含む電解液ではこのような共挿入反応に関連する表面変化が起こらず、表面分解反応による SEI 形成のみを観察している。すなわち、同じルイス酸添加でも黒鉛負極での SEI 形成反応が共挿入反応タイプと表面分解反応タイプに分かれることを示している。AFM 観察と充放電測定の結果より、共挿入反応タイプの SEI 形成では溶媒和リチウムイオンの共挿入に伴う黒鉛層の剥離が起こり可逆容量は低下するが、良好な SEI が形成するため不可逆容量は小さい。一方、表面分解反応タイプでは黒鉛層の剥離が起こらないために可逆容量の低下は小さいが、SEI の不働態能が低いため、不可逆容量が大きくなることを結論づけている。</p> <p>第 5 章では、黒鉛より結晶性が低い難黒鉛化性炭素を電極に用いたときの可逆的なリチウムイオンの挿入脱離反応に伴う SEI 形成について、その結果、EC と PC 系電解液いずれも溶媒和リチウムイオンの共挿入反応による表面変化は観察されないことを明確にしている。さらに、EC 系電解液で形成される表面被膜の厚みは黒鉛負極に形成される SEI と比べて非常に薄いことを示している。また、PC 系電解液で得られる表面被膜は EC 系電解液と比べて薄いことを明らかにし、難黒鉛化性炭素電極では、黒鉛負極と比較して、SEI 形成に伴う不可逆容量が低くなることを結論づけている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、リチウムイオン電池の黒鉛負極でのリチウムイオン挿入反応について、その場プローブ顕微鏡を用いて調べた研究の成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. リチウム塩を溶解させた炭酸プロピレン (PC) 系電解液中にジグライムを添加したときの黒鉛電極の特性を調べた。ジグライムを添加することにより、高電位で生じる PC に溶媒和されたリチウムイオンの黒鉛への挿入反応を抑制し、黒鉛電極にリチウムイオンが可逆的に挿入脱離できることを明らかにした。

2. PC 系電解液中にテトラグライムを添加することにより黒鉛電極へのリチウムイオンの挿入脱離特性が向上することを明確にした。さらに、リチウム塩のアニオンをビスフルオロスルフォニルアミドおよびトリフルオロメタンスルフォネートとし、リチウム塩のルイス塩基性を変え、黒鉛電極の特性を調べた。その結果、ルイス塩基性を高くすることにより、黒鉛電極の可逆容量が向上することを明確にした。

3. 黒鉛電極近傍の溶媒和リチウムイオンの構造について、その場ラマン分光により調べた。黒鉛電極にリチウムイオンが挿入脱離できない電解液では、溶媒和構造が変化しないことを明らかにした。

4. PC 系電解液にマグネシウムイオンやカルシウムイオンのようなリチウムイオンよりもルイス酸性度の高いカチオンを添加したとき、表面被膜生成機構が異なり、黒鉛電極の可逆容量も変わることを明らかにした。

5. 難黒鉛化性炭素電極へのリチウムイオン挿入に伴う表面被膜生成反応について調べ、黒鉛電極の場合と比較した。難黒鉛化性炭素電極では表面被膜は黒鉛電極に比べて薄く、これに起因して炭素電極の性能が向上していることを明確にした。

以上、本論文では、PC 系電解液中での黒鉛電極へのリチウムイオン挿入脱離反応について、ルイス塩基性の異なる添加溶媒、塩およびルイス酸性の異なる塩を添加したときの黒鉛電極の特性を詳細に調べたものであり、リチウムイオン電池の電解液設計に新しい指針を示したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 8 月 19 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。